

## (12) NACH DEM VERTAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales BüroINTERNATIONALE  
ANMELDUNG(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Januar 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/004546 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 63/80, 63/91, C08L 101/00, 101/08, 101/02, 67/00, C08G 81/00, C08L 67/02, C08G 81/02, 83/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: BÜHLER AG, Bahnhofstrasse, CH-9240 Uzwil (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH02/00177

(81) Bestimmungsstaaten (national): AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GR, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KR, KZ, LC, LX, LR, LS, LT, LU, LX, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. März 2002 (26.03.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, PT, LU, MC, NL, PL, SB, TR), OAPI-Patent (BR, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(23) Einreichungssprache:

Deutsch

(25) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 32 928.6

3. Juli 2001 (03.07.2001) DE

## Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchebericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BÜHLER AG [CH/CH], Bahnhofstrasse, CH-9240 Uzwil (CH).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Ausmelder (nur für US): BÖRER, Camille [CH/CH], Bellerweg 12, CH-8247 Fladingen (CH), CHRISTEL, Andreas [CH/CH], Mettlenstrasse 22D, CH-9524 Zuzwil (CH), MANSON, Jas-Anders, E. [SD/CH], Chemin des Plantaz, CH-1071 Chexbres (CH), LETERRIER, Yves [FR/CH], Avenue de Montoie 39, CH-1007 Lausanne (CH)

(54) Titel: MODIFIED POSTCONDENSED POLYESTER

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTE NACHKONDENSIERTE POLYESTER

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a modified polyester having improved rheological and mechanical properties. Said method is characterised in that a polyester is mixed with a hyperbranched polymer (HBP), they are then melted down, the melted mixture is cooled to form a solid, and the solid mixture is then subjected to a solid phase postcondensation. The invention also relates to a product which is produced according to said method, said postcondensed mixture being processed to form the product in a further step of the method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyester mit einem hyperverzweigten Polymer (HBP) vermischt und aufgeschmolzen wird, die geschmolzene Mischung durch Abkühlen in eine feste Form überführt wird und die Mischung in fester Form eine Festphasen-Nachkondensation unterzogen wird, sowie auf ein Produkt, das durch dieses Verfahren hergestellt wird, wobei die nachkondensierte Mischung in einem weiteren Verarbeitungsschritt zu dem Produkt verarbeitet wird.

## Modifizierte nachkondensierte Polyester

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften gemäss Anspruch 1, auf ein durch das erfindungsgemäss Verfahren hergestelltes Produkt mit verbesserten mechanischen Eigenschaften gemäss Anspruch 18 sowie auf ein für die Herstellung eines derartigen modifizierten Polyesters verwendbares Additivpaket gemäss Anspruch 20.

Es ist bekannt, Polyester zur Verbesserung der rheologischen wie auch mechanischen Eigenschaften zusammen mit reaktiven Additiven zu verarbeiten. Erfolgt diese Verarbeitung in der Schmelze zum Beispiel in einem Extruder, so ist der Polyester gleichzeitig zu der Aufbaureaktion mit dem reaktiven Additiv auch verschiedenen Abbaureaktionen unterworfen, die das Erreichen eines hohen Molekulargewichts begrenzen oder ihm sogar entgegenwirken.

Besonders dann, wenn Additive mit drei oder mehreren funktionellen Gruppen eingesetzt werden, kann ein inhomogenes Gemisch aus stark vernetzten Partikeln oder Gels in einer sonst niedermolekularen Matrix entstehen.

Demzufolge müssen kurze Verarbeitungszeiten eingesetzt werden, die es jedoch nicht zulassen, dass sämtliche oder nahezu sämtliche der reaktiven Stellen des reaktiven Additivs mit dem Polyester reagieren.

Es ist auch bekannt, dass sich durch Nachkondensation in der Festphase eine vollständigere Reaktion erzielen lässt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich durch den Einsatz der üblicherweise kleinen reaktiven Additivmoleküle mit einigen wenigen funktionellen Gruppen nur eine geringe Anzahl von Polyesterketten miteinander verbinden lässt ohne gleichzeitig zu einer Vernetzung und somit Inhomogenität und/oder Versprödung zu führen.

Auch beim Einsatz eines mehrheitlich linearen Makromoleküls mit mehreren funktionellen Gruppen besteht die Gefahr der Vernetzung.

Beim Einsatz von reaktiven Additiven mit nur zwei funktionellen Gruppen besteht zwar keine Gefahr der Vernetzung, eine Verzweigung zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften kann jedoch nicht erzielt werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem eine grosse Zahl von Polyesterketten zu Makromolekülen mit hohem Verzweigungsgrad und sehr hohem Molekulargewicht verbunden werden, ohne dabei jedoch eine massgebliche Menge an Vernetzungen zu erzeugen.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren nach Anspruch 1 gelöst, das durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist:

- Mischen und Aufschmelzen eines Polyesters mit einem hyperverzweigten Polymer (HBP);
- Überführen der geschmolzenen Mischung durch Abkühlen in eine feste Form;
- Durchführen einer Festphasen-Nachkondensation an der Mischung in fester Form.

Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich gezielt modifizierte Polyester mit speziellen rheologischen und letztendlich speziellen mechanischen Eigenschaften für spezielle Endprodukte aus diesem Polyestermaterial herstellen, indem in den genannten Schritten die folgenden und ggf. noch weitere Parameter je nach Bedarf eingestellt werden:

- Konzentration des HBP in dem zu verarbeitenden Gemisch
- Art des HBP, insbesondere Art und Zahl der funktionellen Gruppen
- Behandlungsdauer in dem jeweiligen Schritt
- Behandlungstemperatur in dem jeweiligen Schritt
- Intensität der auf das Gemisch einwirkenden Scherung
- etc.

Dadurch können insbesondere sowohl der Verzweigungsgrad als auch der Vernetzungsgrad der Makromoleküle gezielt beeinflusst werden. So kann z.B. durch mehr Verzweigung der einzelnen separaten Moleküle und gleichzeitig weniger Vernetzung der Moleküle eine hohe Schmelzefestigkeit bei gleichzeitig geringer Sprödigkeit (hoher Bruchfestigkeit) der erstarnten Schmelze (Endprodukt) erzielt werden.

Weitere vorteilhafte Ausführungen des erfindungsgemässen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus der folgenden Beschreibung wesentlicher Elemente der vorliegenden Erfindung.

### PET

Ein Polyester, insbesondere ein thermoplastisches Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylennapthalat oder Polycarbonat, wird verwendet. Sowohl Neumaterial als auch rezykliertes Material, insbesondere in Form rezyklierter PET-Flaschenschriften, kann verwendet werden. Das Polyestermaterial kann als Homopolymer oder als Copolymer vorliegen, wobei das Molekulargewicht des Polyesters, gemessen als intrinsische Viskosität IV, zwischen 0.2 und 1.0, typischerweise zwischen 0.6 und 0.85 dL/g liegt. Rezykliertes Material umfasst Material, das als Konsumenten-Rezyklat wie auch industrielles Rezyklat von Produkten wie Flaschen, Folien oder Fasern anfällt und entweder direkt verarbeitet wird oder vorgängig sortiert, gewaschen und zerkleinert wird.

### HBP

Als hyperverzweigtes Polymer (Hyper Branched Polymer; HBP) oder auch als hyperverzweigte dendritische Makromoleküle (Hyperbranched Dendritic Macromolecules) werden generell dreidimensionale, stark verzweigte Moleküle mit einer baumähnlichen Verzweigungsstruktur bezeichnet. Dazu gehören die stark symmetrischen Dendrimere, wie auch ähnliche Strukturen mit höherem Asymmetriegrad. Hyperverzweigte dendritische Makromoleküle bestehen aus einem Kern mit einer oder mehreren reaktiven Stellen oder funktionellen Gruppen und einer Anzahl Verzweigungsschichten, die aus einem oder mehreren verzweigten Kettenverlängerern mit wenigstens drei reaktiven Stellen oder funktionellen Gruppen bestehen, sowie optional einer oder mehrerer Abstandhalterschichten und/oder einer Schicht kettenbeendender Moleküle oder funktioneller Gruppen,

wobei zumindest eine reaktive Stelle oder funktionelle Gruppe mit einer reaktiven Stelle des Polymers, in das das HBP eingearbeitet werden soll, reagieren und zu einer Verbindung führen kann. Für die Reaktion mit Polyester bevorzugte funktionelle Gruppen sind zum Beispiel Hydroxyl-, Epoxy-, Anhydrid- oder Carboxyl- Gruppen. Durch Wiederholung der Verzweigugsschichten kann eine erhöhte Anzahl von funktionellen Gruppen erzielt werden. Eine genaue Beschreibung ist in der WO 97/45474 gegeben, die hiermit in diese Anmeldung eingeschlossen wird.

#### Additive

Das HBP kann alleine oder als Bestandteil eines Additivpaketes zugegeben werden. Zur Herstellung des Additivpaketes werden weiter Additive eingesetzt aus der Gruppe der Schlagzähmodifikatoren, Nukleierungsmittel, Katalysatoren, Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, Verträglichkeitsmachern, molekulargewichtserhöhenden oder elastizitäts-erhöhenden Additive, verstärkenden Fasern oder Füllstoffe. Zusätzlich kann ein Trägermaterial verwendet werden, in das sich alle Additive einarbeiten lassen. Das Additivpaket kann sowohl als homogenes Pulver oder Granulat wie auch als einfache Additivmischung vorliegen.

#### Verarbeiten: Mischen

Das Mischen und Schmelzen des Polyesters mit dem HBP kann in einem Extruder, Kneiter oder einer anderen geeigneten Apparatur, wie zum Beispiel einem Schmelzpolymersationsreaktor, wie er bei der Herstellung von Polyester verwendet wird, erfolgen. Als Extruder kommen sowohl Einwellen- und Zweiwellenextruder in Frage, als auch Mehrwellenextruder wie ein Ringextruder oder Planetenextruder. Der Polyester und das HBP können sowohl gleichzeitig wie auch nacheinander in die Mischapparatur eingebracht werden. Dabei kann das HBP als Feststoff dem Polyester im festen wie auch im geschmolzenem Zustand zugeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, den Polyester und das HBP in getrennten Maschinen aufzuschmelzen und erst anschliessend zu vermischen.

Das HBP kann während des Aufschmelzens und Mischens mit dem Polyester reagieren. Dabei soll der Prozess so geführt werden, insbesondere durch Kontrolle der Verweilzeit und der Temperatur, dass nicht alle freien reaktiven Endgruppen mit dem Polyester reagieren.

Zur Verarbeitung des Polyesters ist es sinnvoll, den Polyester und gegebenenfalls auch das HBP von Wasser zu befreien. Dies geschieht nach bekannten Trocknungsverfahren entweder in einem separaten Trockner oder auch in einem Extruder, und zwar solange sich die Materialien noch im festen Zustand befinden oder aber auch durch Entgasung der Schmelze.

Weitere Verfahrensschritte können dem Aufschmelzvorgang folgen, wie zum Beispiel eine Schmelzeentgasung, Schmelzefiltration, Einmischung und Homogenisierung weiterer Additive oder ein Druckaufbau zur Formgebung und Förderung des Materials. Das geschmolzene Material wird durch Abkühlen in Kontakt mit einem geeignetem Kühlmedium, wie zum Beispiel Luft, Wasser oder einer gekühlten Oberfläche, in die Feste Form zurückgeführt. Vorzugsweise wird das Material zuvor durch eine formgebende Düse oder in eine Form gepresst. Ein übliches Verfahren ist die Granulation zum Beispiel durch Stranggranulation oder Kopfgranulation. Es können aber auch Follen oder andere geformte Stücke gegebenenfalls nach einer Zerkleinerung eingesetzt werden.

#### Verarbeiten: Festphasen-Nachkondensation und Kristallisation

Während des Schrittes der Festphasen-Nachkondensation reagieren ein Teil oder alle der noch freien reaktiven Endgruppen des HBP mit dem Polyester. Gleichzeitig reagieren die Moleküle des Polyesters miteinander. Beides führt zu einer Erhöhung des Molekulargewichtes, wobei je nach Menge an HBP und Vollständigkeit der Reaktion ein verzweigter oder vernetzter modifizierter Polyester entsteht. In vielen Fällen ist eine Vernetzung nicht erwünscht (Sprödigkeit), und die HBP-Konzentration und Prozessbedingungen werden so gewählt, dass ein verzweigter modifizierter Polyester entsteht.

Die Festphasen-Nachkondensation kann sowohl kontinuierlich wie auch als Batch-Prozess unter Vakuum oder in einem Gasstrom, wie zum Beispiel Luft, Stickstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxid, erfolgen.

Vor dem Schritt der Festphasen-Nachkondensation muss üblicherweise ein Schritt der Kristallisation erfolgen. Dieser Kristallisationsschritt kann als Bestandteil des Abkühl- oder Granulationsprozesses oder auch innerhalb des Nachkondensationsreaktors erfolgen. Der Kristallisationsschritt kann aber auch in einem gesondertem Prozessschritt er-

folgen. Typischerweise Verwendung finden Reaktoren mit mechanischen Rührern, in denen das Produkt erwärmt wird, oder Apparate, in denen das Produkt durch einen Gasstrom erhitzt und bewegt wird, wie z.B. in einem Fließbett-, Wirbelbett- oder Sprudelbettapparat. Die Kristallisation kann in einem oder mehreren Schritten erfolgen.

Der Festphasen-Nachkondensation kann ein weiterer Schritt zur Abkühlung oder zur Weiterverarbeitung folgen. Das Abkühlen kann als Bestandteil des Nachkondensationsprozesses oder in einem gesonderten Prozessschritt erfolgen.

Die folgenden Versuche sollen die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens verdeutlichen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 1

Ein Polyesters Granulat (Eastman, 9921W) wurde gemahlen und für 12 Stunden bei 105°C im Vakuum getrocknet. Das Material wurde in einem gleichdrehenden Zweiwelleextruder (Prism TSE 16) bei 220°C im Einzugsbereich, 265°C Aufschmelz- und Förderbereich und 240°C an der Düse extrudiert und anschliessend granuliert. Die Lösungsviskosität (IV) in Phenol/Dichlorbenzol, sowie die Dehnungsviskosität bei 270°C mittels eines Kapillarrheometers mit Abzugsvorrichtung wurden gemessen und daraus die Zugspannung bei den jeweiligen Verstreckungsgraden bestimmt.

Die Zugspannung ist berechnet nach :  $F * (V_f - V_o) / A_d / V_o$

Der Verstreckungsfaktor ist berechnet nach  $V_f/V_o$

wobei  $F$  = Abzugskraft

$V_f$  = Abzugsgeschwindigkeit des Fadens

$V_o$  = Austrittsgeschwindigkeit aus der Düse

$A_d$  = Düsenfläche

#### Beispiel 2

2kg des extrudierten Polyester-Granulates aus Beispiel 1 wurde anschliessend für 20 Minuten bei 175°C unter Luft in einem Fließbettreaktor kristallisiert. 0.5kg davon wurden für 7 Stunden bei 210°C im Stickstoffstrom nachkondensiert und danach rasch abgekühlt. Wiederum erfolgte eine Bestimmung der Zugspannung bei gegebenen Verstreckungsgraden und des IV.

### Beispiel 3

Ein Polyester-Granulat (Eastman, 9921W; IV = 0.8) wurde gemahlen und mit 0.04% eines ebenfalls gemahlenen HBP (Perstorp, Bolteron H20, ein zweischichtiges dendritisches Polymer mit theoretisch 16 primären Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 1747 g/mol) vermischt und analog zu den Bedingungen aus Beispiel 1 verarbeitet und gemessen.

#### Beispiel 4

Extrudiertes Produkt aus Beispiel 3 wurde analog zu den Bedingungen aus Beispiel 2 verarbeitet und gemessen, wobei jedoch die Nachkondensation über 5 Stunden bei 210°C erfolgte.

### Beispiel 5

Beispiel 3 wurde wiederholt mit 0,1% des HSP.

### Beispiel 6

Extrudiertes Produkt aus Beispiel 5 wurde analog zu den Bedingungen aus Beispiel 2 verarbeitet und gemessen, wobei jedoch die Nachkondensation über 4 Stunden bei 210°C erfolgte.

### Beispiel 7

Beispiel 3 wurde wiederholt jedoch mit 0,04% eines HBP (Perstorp, Bolteron H40, ein vierstufiges dendritisches Polymer mit theoretisch 64 primären Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 7316g/mol):

### Beispiel 8

Extrudiertes Produkt aus Beispiel 7 wurde analog zu den Bedingungen aus Beispiel 2 verarbeitet und gemessen, wobei jedoch die Nachkondensation über 6 Stunden bei 210°C erfolgte.

### Beispiel 9

Beispiel 7 wurde wiederholt jedoch mit 0,1% des HBP.

### Beispiel 10

Extrudiertes Produkt aus Beispiel 9 wurde analog zu den Bedingungen aus Beispiel 2 verarbeitet und gemessen, wobei jedoch die Nachkondensation über 5 Stunden bei 210°C erfolgte.

Spalte A : Beispiel Nummer

Spalte B : IV in [dl/g]

Spalte C: Zugspannung in [bar] bei einem Verstreckungsfaktor von 157

Spalte D: maximale Zugspannung [bar] bei maximalem Verstreckungsfaktor

#### Spalte E: maximaler Verstreckungsfaktor

Tabelle 1

A	B	C	D	E
1	0.83	11.2	21.6	231
2	1.06	34	45.2	196
3	0.800	6.8	12.1	267*
4	0.987	29.7	83.3	267*
5	0.809	14.4	26.5	267*
6	0.977	61.6	81.6	157
7	0.812	7.8	13.2	267*
8	0.991	28.7	58.6	249
9	0.795	13.3	23.5	231
10	0.981	31.3	77.4	267*

\* Maximal erreichbarer Verstreckungsfaktor erreicht ohne Fadenriss.

Aus dem Vergleich der Daten in Tabelle 1 wird ersichtlich, dass sich durch Extrusion mit einem HBP die Verstreckbarkeit eines Polyesters verbessern lässt, nicht aber dessen Zugspannung. Im Gegensatz dazu lässt sich die Zugfestigkeit eines Polyesters durch Nachkondensation verbessern, nicht aber dessen Verstreckbarkeit. Wird nun aber die Nachkondensation auf ein Polyester mit einem geringen Anteil eines HBP angewandt, lässt sich ein Material mit deutlich besserer Zugspannung und Verstreckbarkeit herstellen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass
  - ein Polyester mit einem hyperverzweigten Polymer (HBP) vermischt und aufgeschmolzen wird
  - die geschmolzene Mischung durch Abkühlen in eine feste Form überführt wird
  - die Mischung in fester Form einer Festphasen-Nachkondensation unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polyester ein Polyethylenterephthalat ist.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Polyester ein rezykliertes Polyethylenterephthalat ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das HBP sechs oder mehr freie reaktive Gruppen und vorzugsweise zwölf oder mehr freie reaktive Gruppen besitzt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die reaktiven Endgruppen des HBP Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid oder Epoxy-Gruppen, vorzugsweise Hydroxyl-Gruppen sind.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das HBP in einer Konzentration bezogen auf den Polyesteranteil von 0.005% bis 5%, vorzugsweise zwischen 0.02% und 0.4% vorliegt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Mischen und Aufschmelzen des Polyesters und des HBP in einem oder mehreren Extrudern erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei zumindest einer der verwendeten Extruder ein Zweiwellenextruder oder Mehrwellenextruder ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei zumindest in einem der Extruder ein oder mehrere weitere Verfahrensschritte erfolgen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der eine oder die mehreren weiteren Verfahrensschritte mindestens einer der Schritte Vortrocknung, Entgasung, Einbringung weiterer Additive oder Homogenisierung sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei zumindest nach der Extrusion in einem der Extruder ein oder mehrere weitere Verfahrensschritte folgen.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der eine oder die mehreren weiteren Verfahrensschritte mindestens einer der Schritte Druckaufbau, Schmelzefiltration, Entgasung oder Homogenisierung sind.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die geschmolzene Mischung granuliert wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die geschmolzene Mischung durch eine Stranggranulation granuliert wird.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festphasen-Nachkondensation bei einer Temperatur zwischen 150°C und 250°C erfolgt.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festphasen-Nachkondensation kontinuierlich erfolgt.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor der Festphasen-Nachkondensation ein Schritt zur Kristallisation erfolgt.

18. Produkt, das durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 hergestellt wird, wobei die nachkondensierte Mischung in einem weiteren Verfahrensschritt zu dem Produkt verarbeitet wird.
19. Produkt nach Anspruch 18, wobei es sich bei dem weiteren Verfahrensschritt um ein Spritzgussverfahren, ein Extrusionsblasverfahren, ein Folienextrusionsverfahren, ein Profilextrusionsverfahren, ein Schäumverfahren oder ein Verfahren zur Herstellung von Fasern, Garnen oder Verpackungsbändern handelt.
20. Additivpaket zur Herstellung eines modifizierten Polyesters, bestehend aus einem HBP und einem oder mehreren weiteren Additiven, insbesondere Schlagzähmodifikatoren, Nukleierungsmittel, Katalysatoren, Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, Verträglichkeitsmacher, molekulargewichtserhöhende oder elastizitätserhöhende Additive sowie verstärkende Fasern oder Füllstoffe.
21. Additivpaket nach Anspruch 20, wobei die reaktiven Endgruppen des HBP Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid oder Epoxy-Gruppen, vorzugsweise Hydroxyl-Gruppen sind.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

mail Application No

PCT/CH 02/00177

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7	C08G63/80	C08G63/91	C08L101/00	C08L101/08	C08L101/02
	C08L67/00	C08G81/00	C08L67/02	C08G81/02	C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CARR P L ET AL: "Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, vol. 37, no. 12, 1996, pages 2395-2401, XP004069150 ISSN: 0032-3861 abstract page 2395, right-hand column -page 2396, Left-hand column</p> <p>-----</p> <p>-----</p>	18,19

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*B\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*C\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*D\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*E\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*N\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*K\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search:

22 May 2002

Date of mailing of the International search report

13/06/2002

Name and mailing address of the ISA:

European Patent Office, P.O. 8018 Patentbox 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. 31 801 096 01  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 02/00177

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MULKERN T J ET AL: "Processing and characterization of reactive polystyrene/hyperbranched polyester blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, vol. 41, no. 9, April 2000 (2000-04), pages 3193-3203, XP004184965 ISSN: 0032-3861 abstract page 3194, right-hand column -page 3195, right-hand column	1-21
X	US 5 998 565 A (FROEHLING PETER ERNST ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) column 1, line 4 - line 7 column 1, line 47 -column 2, line 37 column 5, line 21 - line 34 column 6, line 11 - line 34 column 6, line 38 - line 46	18-21
A	US 6 099 778 A (NELSON GREGORY WAYNE ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) column 3, line 10 - line 39 column 4, line 8 - line 29; claims	1-21
A	EP 0 819 716 A (SINCO ENG SPA) 21 January 1998 (1998-01-21) column 1, line 3 - line 12 column 2, line 39 -column 3, line 7; claims; example 2	1-17
X,P	WO 01 74946 A (GEN ELECTRIC) 11 October 2001 (2001-10-11) page 1, line 1-3 page 2, line 18 - line 25 page 3, line 11 - line 23 page 6, line 14 - line 19	18,19
X,P		20,21
X	DE 199 05 877 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 17 August 2000 (2000-08-17) column 1, line 3 column 1, line 34 - line 35 column 1, line 47 - lines 48 claim 3	18-21
	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.  
PCT/CH 02/00177

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
X	WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ; BOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4 December 1997 (1997-12-04) cited in the application page 1, paragraph 1 page 4, paragraph 3 page 9, paragraph 1 page 16, paragraph 2 page 16, paragraph 1 claim 9 -----	18-21
X	US 5 480 944 A (AHARONI SHAUL M) 2 January 1996 (1996-01-02) column 1, line 7 ~ line 11 column 1, line 49 ~column 3, line 5 column 12, line 41 ~column 13, line 19 column 13, line 41 ~column 14, line 10 -----	18-21
X	JANG J. & AL.: "Crystallization behavior of poly(ethyleneterephthalate) blended with hyperbranched polymers: the effect of terminal groups and composition of hyperbranched polymers" MACROMOLECULES, vol. 33, no. 5, 2000, pages 1864~1870, XPO01079109 abstract page 1864 ~page 1865 page 1869 ~page 1870 -----	18-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Patent Application No.

PCT/CH 02/00177

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5998665	A 07-12-1999	NL AT AU CA CN CZ DE DE EP HU JP WO PL	1001753 C2 200300 T 7508596 A 2238631 A1 1207752 A 9801661 A3 69612397 D1 69612397 T2 0866835 A1 9900109 A2 2000501133 T 9719987 A1 326944 A1	30-05-1997 15-04-2001 19-06-1997 05-06-1997 10-02-1999 14-10-1998 10-05-2001 08-11-2001 30-09-1998 28-04-1999 02-02-2000 05-06-1997 09-11-1998
US 6099778	A 08-08-2000	AU BR CN EP PL WO ZA	5000397 A 9712573 A 1244207 A 0934351 A1 333061 A1 9818848 A1 9709673 A	22-05-1998 19-10-1999 09-02-2000 11-08-1999 08-11-1999 07-05-1998 21-05-1998
EP 0819716	A 21-01-1998	IT CA CN EP JP US US	MI961486 A1 2209752 A1 1174209 A 0819716 A2 10081739 A 6245863 B1 5902864 A	19-01-1998 18-01-1998 25-02-1998 21-01-1998 31-03-1998 12-06-2001 11-05-1999
WO 0174946	A 11-10-2001	NO	0174946 A1	11-10-2001
DE 19905877	A 17-08-2000	DE WO	19905877 A1 0047654 A1	17-08-2000 17-08-2000
WO 9745474	A 04-12-1997	SE AU EP JP SE WO US	509240 C2 2985497 A 0902803 A1 2000511219 T 9602019 A 9745474 A1 6225404 B1	21-12-1998 05-01-1998 24-03-1999 29-08-2000 29-11-1997 04-12-1997 01-05-2001
US 5480944	A 02-01-1996	EP JP WO	0715639 A1 9501730 T 9506080 A1	12-06-1996 18-02-1997 02-03-1995



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int: onales Altenzeichen  
PCI/CH 02/00177

C (Fortschreibung) ALLE WESENTLICH ANGESEHENEN UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Rei. Anspruch Nr.
A	MULKERN T J ET AL: "Processing and characterization of reactive polystyrene/hyperbranched polyester blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, Bd. 41, Nr. 9, April 2000 (2000-04), Seiten 3193-3203, XP004184965 ISSN: 0032-3861 Zusammenfassung Seite 3194, rechte Spalte -Seite 3195, rechte Spalte -----	1-21
X	US 5 998 565 A (FROEHLING PETER ERNST ET AL) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 7 Spalte 1, Zeile 47 - Spalte 2, Zeile 37 Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 34 Spalte 6, Zeile 11 - Zeile 34 Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 46 -----	18-21
A	US 6 099 778 A (NELSON GREGORY WAYNE ET AL) 8. August 2000 (2000-08-08) Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 39 Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 29; Ansprüche -----	1-21
A	EP 0 819 716 A (SINCO ENG SPA) 21. Januar 1998 (1998-01-21) Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 12 Spalte 2, Zeile 39 - Spalte 3, Zeile 7; Ansprüche; Beispiel 2 -----	1-17
X, P	WO 01 74946 A (GEN ELECTRIC) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Seite 1, Zeile 1-3 Seite 2, Zeile 18 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 11 - Zeile 23 Seite 6, Zeile 14 - Zeile 19 -----	18, 19
X, P	DE 199 05 877 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 17. August 2000 (2000-08-17) Spalte 1, Zeile 3 Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 35 Spalte 1, Zeile 47 - Zeile 48 Anspruch 3 -----	20, 21
X	-----	18-21
	-----	-----

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. onates Aktenzahlen  
PCT/CH 02/00177

## C (Fortschreibung) ALS WESENTLICH ANGESEHENNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Ref. Ansprech Nr.
X	WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Absatz 3 Seite 9, Absatz 1 Seite 16, Absatz 2 Seite 16, Absatz 1 Anspruch 9 -----	18-21
X	US 5 480 944 A (AHARONI SHAUL M) 2. Januar 1996 (1996-01-02) Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 11 Spalte 1, Zeile 49 -Spalte 3, Zeile 5 Spalte 12, Zeile 41 -Spalte 13, Zeile 19 Spalte 13, Zeile 41 -Spalte 14, Zeile 10 -----	18-21
X	JANG J. & AL.: "Crystallization behavior of poly(ethyleneterephthalate) blended with hyperbranched polymers: the effect of terminal groups and composition of hyperbranched polymers" MACROMOLECULES, Bd. 33, Nr. 5, 2000, Seiten 1864-1870, XP001079109 Zusammenfassung Seite 1864 -Seite 1865 Seite 1869 -Seite 1870 -----	18-21

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen	PC1/CH 02/00177
-------------------	-----------------

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5998565	A	07-12-1999		NL 1001753 C2 AT 200300 T AU 7508596 A CA 2238631 A1 CN 1207752 A CZ 9801661 A3 DE 69612397 D1 DE 69612397 T2 EP 0866835 A1 HU 9900109 A2 JP 2000501133 T WO 9719987 A1 PL 326944 A1		30-05-1997 15-04-2001 19-06-1997 05-06-1997 10-02-1999 14-10-1998 10-05-2001 08-11-2001 30-09-1998 28-04-1999 02-02-2000 05-06-1997 09-11-1998
US 6099778	A	08-08-2000		AU 5000397 A BR 9712573 A CN 1244207 A EP 0934351 A1 PL 333061 A1 WO 9818848 A1 ZA 9709673 A		22-05-1998 19-10-1999 09-02-2000 11-08-1999 08-11-1999 07-05-1998 21-05-1998
EP 0819716	A	21-01-1998		IT MI961486 A1 CA 2209752 A1 CN 1174209 A EP 0819716 A2 JP 10081739 A US 6245863 B1 US 5902864 A		19-01-1998 18-01-1998 25-02-1998 21-01-1998 31-03-1998 12-06-2001 11-05-1999
WO 0174946	A	11-10-2001		WO 0174946 A1		11-10-2001
DE 19905877	A	17-08-2000		DE 19905877 A1 WO 0047654 A1		17-08-2000 17-08-2000
WO 9745474	A	04-12-1997		SE 509240 C2 AU 2985497 A EP 0902803 A1 JP 2000511219 T SE 9602019 A WO 9745474 A1 US 6225404 B1		21-12-1998 05-01-1998 24-03-1999 29-08-2000 29-11-1997 04-12-1997 01-05-2001
US 5480944	A	02-01-1996		EP 0715639 A1 JP 9501730 T WO 9506080 A1		12-06-1996 18-02-1997 02-03-1995